

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 43 16 970 C 1

51 Int. Cl. 5:
G 01 N 27/416
G 01 D 1/16
G 01 N 25/00
B 01 D 53/30

21 Aktenzeichen: P 43 16 970.8-52
22 Anmeldetag: 21. 5. 93
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 8. 94

DE 43 16 970 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

72 Erfinder:

zur Megede, Detlef, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Söder,
Peter, 6000 Frankfurt, DE

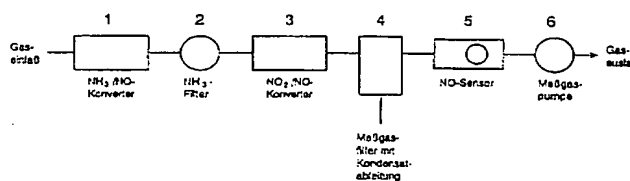
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 32 674 C2
DE 41 25 099 A1
DE 36 06 535 A1

Environmental Science and Technology 7, 1973,
No. 1, 51-54;

54 Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak in Gasen

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak in Luft und NO_x -haltigen Abgasen anhand der Differenz zweier NO-Messungen. Sie besteht darin, daß in dem Meßgas aus dem NH_3 -Anteil in einem periodisch beheizten Konverter ein mit gleicher Periode schwankender NO-Anteil erzeugt wird, der mit einem elektrochemischen Sensor erfaßt wird, und daß der NH_3 -Anteil aus der Differenz der Meßwerte bestimmt wird, welche in jeweils aufeinanderfolgenden Perioden unterschiedlicher Konvertertemperaturen gewonnen werden.



DE 43 16 970 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak in Gasen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Besonders schwierig ist dabei die selektive Erfassung in Gegenwart von Stickoxiden im Abgas. Ammoniak wird im Zuge des SCR-Verfahrens zur Entstickung von Verbrennungsabgasen dem Abgas zudosiert, um an einem Katalysator mit den Stickoxiden zu den harmlosen Komponenten Stickstoff und Wasser zu reagieren. Hierbei ist es wichtig, sowohl vor dem Katalysator als auch danach den genauen Ammoniakgehalt des Abgases zu kennen, um sicherzustellen, daß einerseits die Entstickung optimal verläuft und andererseits kein überschüssiges Ammoniak in die Umwelt emittiert wird. Zusätzlich müssen Ammoniaklager und -leitungen auf Leckagen hin überwacht werden.

Bisher sind vor allem drei Verfahren zur Ammoniakmessung nach dem geschilderten Prinzip bekannt:

Ein von der Industrie vertriebener Ammoniakkonverter setzt Ammoniak an einem katalytischen Konverter mit bereits im Abgas vorhandenem NO_x analog zur SCR-Reaktion zu Stickstoff und Wasser um und erlaubt so die Bestimmung des NH_3 -Gehaltes über eine Differenz zwischen dem NO -Signal nach dem Konverter und davor. Das Verfahren arbeitet nur, wenn im Abgas genügend NO_x vorhanden ist, um den Ammoniak umzusetzen. Dies ist jedoch nicht immer gewährleistet, z. B. wenn die NH_3 -Dosierung vor dem SCR-Katalysator zu hoch ist. In solchen Fällen hat man deutlich mehr Rest- NH_3 hinter dem Katalysator als NO_x . Auch ist die Messung der NH_3 -Immission in Luft (z. B. zur Überwachung von NH_3 -Lagern) nicht möglich.

Ein zweites Verfahren ist aus der Literatur (J.E. Sigby et. al., Environmental Science & Technology 7 (1973) No. 1, 51) bekannt. Es beschreibt die selektive Messung von NH_3 , NO und NO_2 über die Kombination eines NH_3 -Filters mit einem thermischen Konverter vor einem Chemolumineszenzanalysator für NO . In dem thermischen Konverter werden dabei NH_3 und NO_2 zu NO konvertiert, wobei NH_3 nur dann zum Konverter gelangt, wenn es an dem vorgeschalteten NH_3 -Filter vorbeiströmt. Ein Bypass um die gesamte Anordnung von Konverter und Filter erlaubt die alleinige Messung von NO mit dem Analysator. Dieser Aufbau ist wegen der doppelten Bypassanordnung (um den NH_3 -Filter, und um die Einheit aus Konverter und NH_3 -Filter nebst Bypass) sehr aufwendig und auch langsam, da nacheinander verschiedene Meßgaswege zurückgelegt werden müssen. Ferner setzt das Verfahren voraus, daß sich die Konzentration der einzelnen Komponenten während der gesamten Umschaltphase nicht verändern, was nur bei extrem stationären Verbrennungszuständen der Fall ist. Der eingesetzte NH_3 -Filter (Oxidation von NH_3 zu N_2 an einem Übergangsmetalloxid) ist außerdem nicht für den Dauerbetrieb geeignet, da er sich während der Umsetzung verbraucht.

Ein drittes Verfahren ist in der Patentanmeldung DE-A1 41 25 099 beschrieben. Es beruht auf einer katalytischen Oxidation von NH_3 zu NO in einem Konverter und einer anschließenden Detektion des NO mit einem elektrochemischen Sensor. Die Trennung von im Abgas bereits vorhandenem NO erfolgt über die Messung von NH_3 -freiem Abgas, das durch ein NH_3 -Filter ebenfalls über den Konverter zu dem NO -Sensor gelangt nach anschließender Bildung der Differenz der beiden zeitversetzt anfallenden NO -Signale. Die abwechselnde

Aufgabe von NH_3 -haltigem und NH_3 -freiem Abgas auf den Konverter wird durch ferngesteuerte Ventile ermöglicht. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es bei schnellen Änderungen der Meßgaszusammensetzung, und zwar besonders des NO -Anteils, nicht anwendbar ist. Die Bildung der Differenz zweier zeitversetzt anfallender Signale setzt eine hohe Konstanz der Gaszusammensetzung über den Umschaltzeitraum voraus. Eine NH_3 -Messung ist somit nur bei Abgasen möglich, die über einige Minuten lang eine konstante Zusammensetzung aufweisen, was jedoch nicht immer der Fall ist. Eine Alternative hierzu stellt eine getrennte Erfassung des NO -Anteils im Abgas mit einem zweiten Sensor dar, dem kein NH_3/NO -Konverter vorgelagert ist.

Hierbei ist keine Umschaltung erforderlich, doch ist die Meßgenauigkeit infolge der Addition von Einzelfehlern der getrennten Sensoren geringer als beim Einsatz eines einzelnen Sensors.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Ammoniak in Gegenwart von NO und NO_2 selektiv und kontinuierlich zu messen, wobei die Ansprechgeschwindigkeit der Meßeinrichtung möglichst kurz sein soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 aufgeführten Merkmale gelöst. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß NH_3 in einem einem elektrochemischen NO -Sensor vorgelagerten periodisch aufgeheizten Konverter oxidiert wird.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Zeichnung näher beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Meßanordnung und

Fig. 2 den Zusammenhang zwischen Temperatur- und Konzentrationsänderungen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 1 dargestellt. In dem Konverter 1 wird durch periodisches An- und Abschalten der Heizung eine zeitliche Temperaturmodulation zwischen 700 und 1000°C (Heizphase) bzw. 200–600°C (Abkühlphase) erzeugt. Während der Heizphase ist die Temperatur in dem Konverter hoch genug, um hindurchströmendes NH_3 zu NO zu oxidieren. In der Abkühlphase bleibt NH_3 dagegen unverändert. Die Wärmekapazität des Converters muß dabei allerdings klein sein, um kurze Perioden zu erzielen. Setzt man beispielsweise einen in einem Keramikrohr angeordneten Draht ein, der durch einen periodisch fließenden elektrischen Strom erhitzt wird, so sind Perioden von unter 10 s realisierbar. Der Konverter kann zusätzlich einen Katalysator enthalten, was jedoch nicht unbedingt erforderlich ist. Passiert ein NH_3 -haltiges Meßgas diesen Konverter, so stellt sich eine den Heizperioden folgende Schwankung des NO -Gehaltes ein, die mit dem nachgeordneten NO -Sensor 5 erfaßt wird. Das erhaltene Signal ist in Fig. 2 gezeigt. Die Differenz zwischen den beiden NO -Niveaus c1 und c2 ist dem NH_3 -Gehalt des Meßgases direkt proportional.

Enthält das Meßgas bereits vor dem Konverter kein NO , hat das untere Niveau den Wert Null, andernfalls entspricht es der NO -Konzentration im Gas. Durch diese Vorgehensweise werden verschiedene Nachteile der in der obengenannten dritten Realisierung beschriebenen Lösung unter Erhaltung der Vorzüge gegenüber den beiden anderen Verfahren vermieden:

1. Durch die Möglichkeit der Realisierung von kurzen Heizperioden ist die Methode auch für weniger stationäre Verbrennungsvorgänge mit stärker schwankenden NO -Konzentrationen geeignet.

2. Die Methode erlaubt kürzere Ansprechzeiten (z. B. weniger als 30 s).
3. Das Verfahren benötigt keine zwei Gaswege und kann daher mit einem erheblich geringeren technischen Aufwand realisiert werden (z. B. entfallen Umschaltventile).

Da bei der beschriebenen Vorgehensweise in dem Konverter 1 auch NO₂ zusammen mit NH₃ zu NO konvertiert wird, ist die Methode querempfindlich gegenüber diesem Schadstoff. Im Falle der Anwesenheit von NO₂ im Meßgas muß die Meßanordnung daher um die in Fig. 1 ebenfalls dargestellten Komponenten 2 und 3 erweitert werden. Es handelt sich bei 3 um einen kontinuierlich arbeitenden NO₂/NO-Konverter, der den in 1 in der Abkühlphase nicht umgesetzten NO₂-Anteil ebenfalls zu NO konvertiert und so auch bei Anwesenheit von NO₂ ein zeitlich konstantes NO-Signal sicherstellt. Derartige Konverter sind Stand der Technik und werden von zahlreichen Herstellern zur Messung von NO in Abgasen angeboten. Um eine unerwünschte NH₃-Oxidation in diesem Konverter zu vermeiden, muß zusätzlich ein NH₃-Filter 2 zwischen beiden Konvertern angeordnet werden. Hierzu sind beispielsweise säuregefüllte Gaswaschflaschen geeignet.

Zur Vervollständigung der Meßanordnung ist in Fig. 1 noch ein Meßgaskühler 4 und eine Meßgaspumpe 6 gezeigt. So kann mit der Anordnung Ammoniak an nach dem SCR-Verfahren arbeitenden Enstickungsanlagen für Verbrennungsabgase gemessen werden.

Der eingesetzte NO-Sensor 5 ist in der DE 35 32 674 beschrieben. Die Meßanordnung besteht aus einer 3-Elektroden-Zelle mit Meß-, Gegen- und Bezugsselektrode. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure.

Die Meßelektrode ist als Gasdiffusionselektrode ausgeführt, wie sie aus der Brennstoffzellentechnik bekannt ist. Dabei kommt eine 2-Schicht-Elektrode mit einer PTFE-gebundenen Katalysatorschicht und poröser PTFE-Rückschicht zur Anwendung. Die PTFE-Rückschicht hat die Aufgabe, ein Durchtreten des Elektrolyten in den Luftraum an der Elektrodenrückseite sicher zu verhindern. Der Meßelektrodenaufbau und die Potentialvorgabe zwischen der Meßelektrode und Bezugselektrode sind so gewählt, daß der Diffusionsschritt reaktionsbestimmend ist, d. h. als Meßgröße wird der Diffusionsgrenzstrom herangezogen. Die Potentialregelung übernimmt ein externer elektronischer Potentiostat, der auch die Erfassung des Grenzstromes ermöglicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak in Luft und NO_x-haltigen Abgasen anhand der Differenz zweier NO-Messungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Meßgas aus dem NH₃-Anteil in einem periodisch beheizten Konverter ein mit gleicher Periode schwankender NO-Anteil erzeugt wird, der mit einem elektrochemischen Sensor erfaßt wird, und daß der NH₃-Anteil aus der Differenz der Meßwerte bestimmt wird, welche in jeweils aufeinanderfolgenden Perioden unterschiedlicher Konvertertemperaturen gewonnen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Konverters zwischen 700 und 1000°C (Aufheizphase) und 200–600°C (Abkühlphase) schwankt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

kennzeichnet, daß der Konverter sowohl thermisch als auch zusätzlich katalytisch arbeiten kann.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem NH₃/NO-Konverter zusätzlich ein NH₃-Filter und ein NO₂/NO-Konverter zur Vermeidung einer Querempfindlichkeit gegenüber NO₂ angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

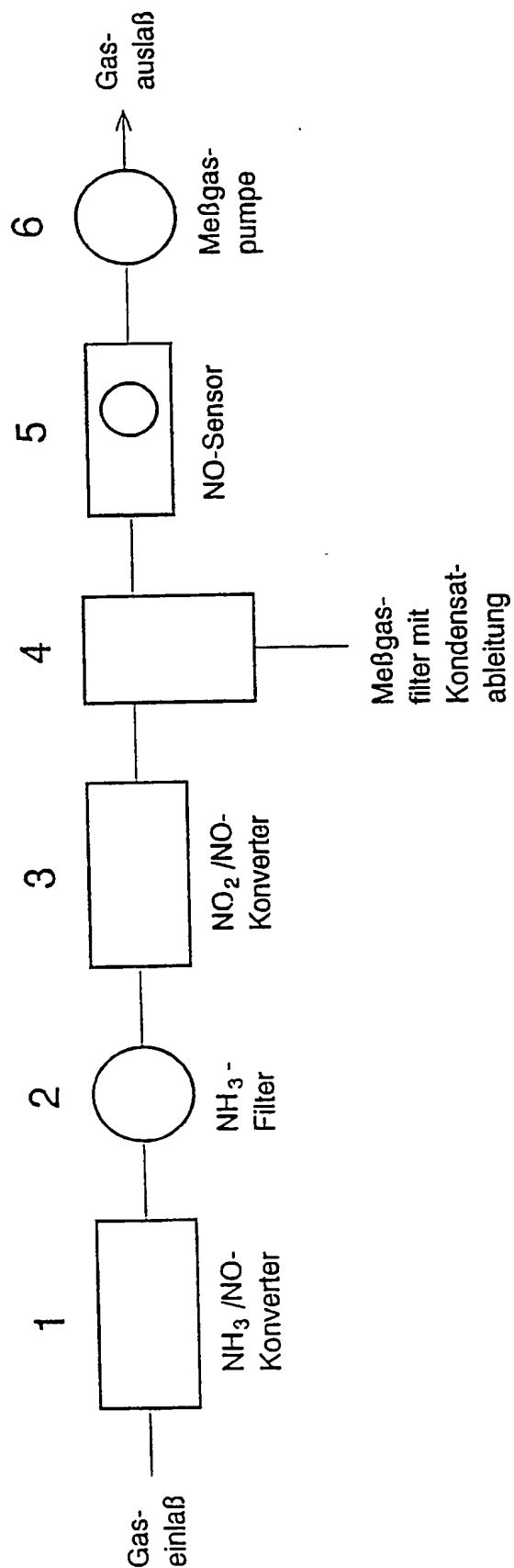


Fig. 1

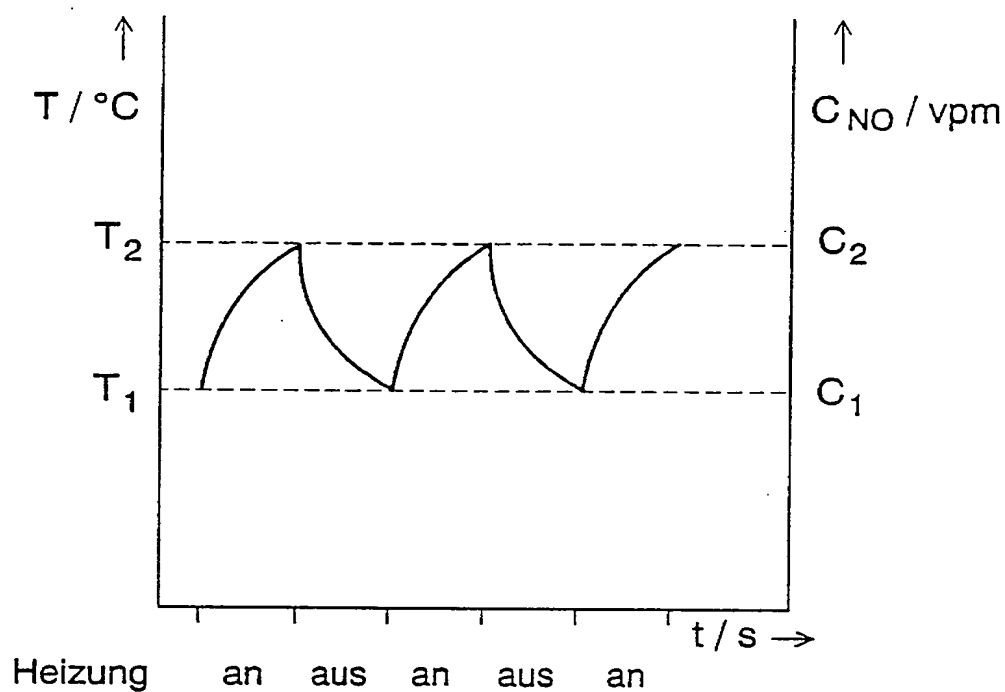


Fig. 2